

32

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号  
特表2001-512753  
(P2001-512753A)

(43) 公表日 平成13年8月28日 (2001.8.28)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 0 8 F 2/02		C 0 8 F 2/02	4 J 0 1 1
220/00		220/00	4 J 1 0 0

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 32 頁)

(21) 出願番号 特願2000-506252(P2000-506252)  
(86) (22) 出願日 平成10年8月4日 (1998.8.4)  
(85) 翻訳文提出日 平成12年2月4日 (2000.2.4)  
(86) 国際出願番号 PCT/US98/16198  
(87) 国際公開番号 WO99/07755  
(87) 国際公開日 平成11年2月18日 (1999.2.18)  
(31) 優先権主張番号 08/906, 141  
(32) 優先日 平成9年8月5日 (1997.8.5)  
(33) 優先権主張国 米国 (US)  
(81) 指定国 EP (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), AU, CA, CN, JP, KR, MX

(71) 出願人 エス・シー・ジョンソン・コマーシャル・  
マーケッツ・インコーポレーテッド  
S. C. JOHNSON COMMERCIAL MARKETS, INC.  
アメリカ合衆国 ウィスコンシン州  
53177-0902, スタータバント, シックス  
ティーンズ・ストリート 8310番  
(72) 発明者 キャンベル, ジェー., デヴィッド  
アメリカ合衆国, 53402 ウィスコンシン,  
ラシン, サイレント サンデイ コート  
713  
(74) 代理人 弁理士 岡部 正夫 (外12名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 マクロマーの製造方法

(57) 【要約】

低分子量ホモマクロマーとコマクロマーの製造方法が開示されている。ホモマクロマーの製造方法は、(a) 反応器に(i) アクリルモノマーまたはモノアルケニル芳香族モノマーからなる群から選択された単一のエチレン不飽和モノマーと、(ii) 上記エチレン不飽和モノマーが熱により重合開始するモノマーでない場合は、遊離基重合開始剤とを装填して重合可能な反応装填物を形成する工程；および、(b) 上記反応装填物を反応器の中で連続的に混合している間に、5分間より長い滞留時間にわたり約180乃至約500℃の範囲の反応温度まで加熱し、低分子量ホモマクロマーを生成させる工程を包含する。ただし、滞留時間が60分またはそれ以下である場合は反応温度を270℃より高くするものとする。コマクロマーは、反応器に(i) アクリルモノマー、モノアルケニル芳香族モノマーまたはこれらの混合物からなる群から選択された少なくとも2つのエチレン不飽和モノマーと、(ii) 上記エチレン不飽和モノマーの少なくとも1つが熱により重合開始するモノマーでない場合は遊離基重合開始剤とを装填し、反応器を5分間より長い滞留時間

にわたり約180乃至約500℃の範囲の反応温度まで加熱して低分子量コマクロマーを生成させることによって製造される。ただし、滞留時間が60分またはそれ以下である場合は、反応温度を270℃より高くするものとし、さらに反応装填物がアクリルモノマーとモノアルケニルモノマーとの混合物であり、かつ滞留時間が60分またはそれ以下である場合には、反応温度を310℃より高くするものとする。

**【特許請求の範囲】**

**【請求項1】** 下記の（a）と（b）との工程からなる低分子量ホモクロマーの製造方法：

（a）反応器に（i）アクリルモノマーまたはモノアルケニル芳香族モノマーからなる群から選択された単一のエチレン不飽和モノマー、および（ii）該エチレン不飽和モノマーが熱により重合開始するモノマーでない場合は遊離基重合開始剤を装填して重合可能な反応装填物を形成する工程；

（b）上記反応装填物を反応器の中で連続的に混合している間に、5分間より長い滞留時間にわたり約180乃至約500℃の範囲の反応温度まで加熱し、低分子量ホモクロマーを生成させる工程、ただし、滞留時間が60分またはそれ以下である場合は反応温度を270℃より高くするものとする。

**【請求項2】** 反応器が連続攪拌タンク反応器、連続ループ反応器または管反応器である請求項1記載の製造方法。

**【請求項3】** 反応装填物がアクリルモノマーよりなる請求項2記載の製造方法。

**【請求項4】** アクリルモノマーがアクリレートまたはメタクリレートである請求項3記載の製造方法。

**【請求項5】** 滞留時間が約10乃至約60分の範囲である請求項3記載の製造方法。

**【請求項6】** 反応温度が約275乃至約400℃の範囲である請求項5記載の製造方法。

**【請求項7】** アクリルモノマーがn-ブチルアクリレート、アクリル酸、メタクリル酸、メチルアクリレート、イソプロピルアクリレート、メチルメタクリレート、ヘキシルアクリレート、ヒドロキシエチルアクリレートおよびヒドロキシエチルメタクリレートからなる群から選択される請求項5記載の製造方法。

**【請求項8】** 反応装填物がエチレン不飽和モノマーの全重量を基準にして約3重量%までの遊離基重合開始剤を含有している請求項1記載の製造方法。

**【請求項9】** 反応装填物がモノアルケニル芳香族モノマーを含有している請求項2記載の製造方法。

【請求項10】 モノアルケニル芳香族モノマーがスチレンまたは $\alpha$ -メチルスチレンからなる群から選択される請求項9記載の製造方法。

【請求項11】 滞留時間が約10乃至約120分の範囲である請求項10記載の製造方法。

【請求項12】 反応温度が約275乃至約400℃の範囲である請求項11記載の製造方法。

【請求項13】 反応装填物がエチレン不飽和モノマーの全重量を基準にして約3重量%までの遊離基重合開始剤を含有している請求項12記載の製造方法。

【請求項14】 滞留時間が約10乃至約45分の範囲である請求項9記載の製造方法。

【請求項15】 反応温度が約315乃至約400℃の範囲である請求項14記載の製造方法。

【請求項16】 下記の(a)と(b)との工程からなる低分子量コマクロマーの製造方法：

(a) 反応器に(i) アクリルモノマー、モノアルケニル芳香族モノマーまたはこれらの混合物からなる群から選択された少なくとも2つのエチレン不飽和モノマー、および(ii)該エチレン不飽和モノマーの少なくとも1つが熱により重合開始するモノマーでない場合は遊離基重合開始剤を装填して重合可能な反応装填物を形成する工程；

(b) 上記反応装填物を反応器の中で連続的に混合している間に、5分間より長い滞留時間にわたり約180乃至約500℃の範囲の反応温度まで加熱し、低分子量コマクロマーを生成させる工程、ただし、滞留時間が60分またはそれ以下である場合は反応温度を270℃より高くするものとし、さらに該反応装填物がアクリルモノマーとモノアルケニルモノマーとの混合物であり、かつ滞留時間が60分またはそれ以下である場合には反応温度を310℃より高くするものとする。

【請求項17】 反応器が連続攪拌タンク反応器、連続ループ反応器または管反応器である請求項16記載の製造方法。

【請求項18】 反応装填物がアクリルモノマーの混合物よりなる請求項17記載の製造方法。

【請求項19】 アクリルモノマーがアクリレート、メタクリレートまたはそれらの混合物から選択される請求項18記載の製造方法。

【請求項20】 反応装填物がさらに少なくとも1種のモノアルケニル芳香族モノマーを含有している請求項18記載の製造方法。

【請求項21】 モノアルケニル芳香族モノマーがスチレンまたは $\alpha$ -メチルスチレンからなる群から選択される請求項20記載の製造方法。

【請求項22】 反応装填物が少なくとも1種のアクリルモノマーと少なくとも1種のモノアルケニル芳香族モノマーとの混合物である請求項17記載の製造方法。

【請求項23】 アクリルモノマーがアクリレートまたはメタクリレートである請求項22記載の製造方法。

【請求項24】 アクリルモノマーがn-ブチルアクリレート、アクリル酸、メタクリル酸、メチルアクリレート、イソプロピルアクリレート、メチルメタクリレート、ヘキシルアクリレート、ヒドロキシエチルアクリレートおよびヒドロキシエチルメタクリレートからなる群から選択される請求項22記載の製造方法。

【請求項25】 モノアルケニル芳香族モノマーがスチレンまたは $\alpha$ -メチルスチレンからなる群から選択される請求項23記載の製造方法。

【請求項26】 滞留時間が約10乃至約120分の範囲である請求項18乃至25のいずれかに記載の製造方法。

【請求項27】 反応温度が約315乃至約400℃の範囲である請求項26記載の製造方法。

【請求項28】 滞留時間が約10乃至約45分の範囲である請求項27記載の製造方法。

【請求項29】 反応装填物がエチレン不飽和モノマーの全重量を基準にして約3重量%までの遊離基重合開始剤を含有している請求項16記載の製造方法。

。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【技術分野】

本発明は、末端不飽和を有する低分子量のホモマクロマーまたはコマクロマーを与えるような温度と滞留時間で、モノアルケニ芳香族モノマーおよび／またはアクリルモノマーを重合させる方法に関する。

## 【0002】

## 【背景技術】

低分子量のポリマーを製造するために温和な温度で、エチレン不飽和モノマーを重合することは当技術分野で公知である。米国特許第4529787号には180乃至270℃の温度、2乃至60分間の滞留時間でモノアルケニ芳香族モノマーとアクリルモノマーとの混合物を重合する方法が記載されている。同じ温度範囲が、複数のアクリルモノマーのみの混合物を重合する米国特許第4546160号に記載の方法でも使用されている。この引例では、滞留時間は1乃至30分間にわたっている。270℃以上の温度では、いずれの方法においても生成物に悪影響が生じる。たとえば、変色、酸化、解重合および副反応などが起こる。

## 【0003】

上記2つの引例の方法は遊離基重合開始剤を使用する。これは低分子量ポリマーを製造するために最もよく知られた典型的方法である。たとえば、米国特許第5268437号に記載されているように、アクリル酸のようなモノエチレン不飽和カルボン酸は、開始剤の存在下、水溶液中で低分子量ポリマーに変換することができる。この方法は130℃から240℃までの範囲の温度を使用する。低分子量アクリルおよびヒドロキシル含有ポリマーを製造するための別の方法が米国特許第4600755号に記載されている。この方法は、140℃以上の温度において、開始剤として過酸化水素水を使用することを必要とする。米国特許第5100980号に記載のモノエチレン不飽和カルボン酸およびエステル of 低分子量ポリマーの製造においては、開始剤として銅塩が使用されている。

## 【0004】

低分子量オリゴマーをコバルト連鎖移動剤を使用して製造することも公知である。たとえば、米国特許第4680352号にはアクリルおよび／またはスチレンモノマーの遊離基重合の分子量制御のために、Co(II) 連鎖移動剤を使用することが記載されている。コポリマーとホモポリマーとの両方であるマクロマーを触媒作用連鎖移動剤として特定のコバルト(II)キレートを使用して製造することが、米国特許第5028677号明細書に記載されている。適当な反応温度は約50乃至150℃であると記述されている。そのようなコバルト含有キレート移動剤を使用する末端不飽和モノマーの製造が、米国特許第5587431号に記載されている。プロセス温度は、室温から200℃までの範囲またはそれ以上、ただし、好ましくは40乃至100℃であるといわれている。米国特許第5324879号にはコバルト(III) 連鎖移動剤を使用したオリゴマーの製造が記載されており、60乃至95℃の範囲の反応温度が例示されている。

#### 【0005】

その他の連鎖移動剤も使用されている。日本国特許公報No. 62-232408には、アクリルモノマー、官能基連鎖移動剤および重合開始剤を含む混合物を不活性雰囲気中で約75℃まで加熱し、続いて対応する重合系へ加えて、数平均分子量が1000乃至30000のポリマーを形成することにより、1つの末端に官能基を有するアクリルポリマーを製造することが開示されている。 $\omega$ -不飽和オリゴマーを連鎖移動剤として使用して製造されたマクロマーが米国特許第5362826号に記載されている。これには20乃至200℃の反応温度が適当であると記述されている。

#### 【0006】

マクロマー製造のためにはさらに他の各種の技術も同様に採用されてきた。日本国特許公告No. 60-133007には、一方の末端にメルカプトプロピオン酸から誘導されたカルボキシル基を含有するポリマーとグリシジル基含有モノマーとを触媒の存在で反応させて得られるマクロマーの製造法が記載されている。 $-SO_3M$  官能基（ここでMはアルカリ金属またはアンモニウムである）を有するモノマー単位を使用して製造されたマクロマーが、日本国特許公告No. 05-247117, 日本国特許公告No. 04-119526および日本国特許公告No. 0

5-287010に記載されている。主鎖内にカルボキシル基を有し、かつ、鎖末端にのみビニル重合可能な官能基を有しているマクロマーが日本国特許公告No. 01-268709に記載されている。また、米国特許第5147952号には、特定の重合開始剤を使用してメタクリル酸エステルモノマーをアニオン重合することによるマクロマーの製造方法が開示されている。遊離基重合が開始剤の添加によるよりもむしろ加熱によって開始される熱開始重合が、エチレン不飽和モノマーから低分子量ポリマーを製造するためにこれまで使用されてきた。米国特許第4414370号は、235乃至310℃の温度で、少なくとも2分間の滞留時間をもって連続反応器内で低分子量ポリマーを製造するための熱開始重合法を開示している。この文献は310℃以上の温度で重合すると生成物に悪影響が生じること、たとえば、変色、酸化、解重合、および副反応が起こることを示唆している。モノアルケニル芳香族モノマーとアクリルモノマーとのコポリマーが記載されている。しかし、それらの条件でどちらの種類のモノマーも単独で重合される例は示されていない。

#### 【0007】

欧州特許出願第EP687690号に記載された重合方法では、より高温が使用されている。すなわち、この文献は、マクロマーとも呼ばれている末端不飽和を有する低分子量ポリマーを製造するために、場合によっては他のアクリレートモノマーまたはモノアルケニル芳香族モノマーを添加して、少なくとも1種の開始剤の存在でアクリル酸を重合するために、250乃至500℃の範囲の温度を使用することを記載している。しかしながら、滞留時間は0.1秒から5分間の範囲に制限されている。それより長い滞留時間にわたり上記温度で重合することは、分子量またはモノマーのポリマーへの転化率に実質的な影響をもたらすことなく、末端不飽和オリゴマーの収率を低下させるので望ましくないと述べられている。

#### 【0008】

末端不飽和を有する低分子量ホモマクロマーおよびポリマクロマーを与える高い温度または長い滞留時間で、アクリルモノマーおよび／またはモノアルケニル芳香族モノマーを重合する方法はきわめて望ましいことであろう。

## 【0009】

## 【発明の要約開示】

本発明の目的は、低分子量マクロマー、すなわち、末端不飽和を有するホモマクロマーおよびコマクロマーの製造方法を提供することである。

## 【0010】

1つの実施例においては、ホモマクロマーが次の(a)と(b)の工程を包含する方法によって製造される：

(a) 反応器に(i) アクリルモノマーまたはモノアルケニル芳香族モノマーからなる群から選択された単一のエチレン不飽和モノマー、および(ii)該エチレン不飽和モノマーが熱により重合開始するモノマーでない場合は、遊離基重合開始剤を装填して、重合可能な反応装填物を形成し；

(b) 反応器中での連続的な混合の間、5分間より長い滞留時間にわたり、約180乃至約500℃の範囲の反応温度まで上記反応装填物を加熱し、しかして低分子量ホモマクロマーを生成させる、ただし、滞留時間が60分またはそれ以下である場合は、反応温度は270℃より高くするものとする。

## 【0011】

いま1つの実施例は、次の(a)と(b)の工程によるコマクロマーの製造に向けられている：

(a) 反応器に(i) アクリルモノマー、モノアルケニル芳香族モノマーまたはそれらの混合物からなる群から選択された少なくとも2つのエチレン不飽和モノマー、および(ii)該エチレン不飽和モノマーの少なくとも1つが熱により重合開始するモノマーでない場合は、遊離基重合開始剤を装填して、重合可能な反応装填物を形成し；

(b) 反応器中での連続的な混合の間、5分間より長い滞留時間にわたり、約180乃至約500℃の範囲の反応温度まで上記反応装填物を加熱し、しかして低分子量コマクロマーを生成させる、ただし、滞留時間が60分またはそれ以下である場合は、反応温度は270℃より高くするものとし、さらに、該反応装填物がアクリルモノマーとモノアルケニルモノマーとの混合物であり、かつ、滞留時間が60分またはそれ以下である場合には、反応温度は310℃より高くするも



のとする。本発明の方法の反応時間は好ましくは270℃以上、より好ましくは310℃以上である。

#### 【0012】

本発明の方法によって製造されるマクロマーは末端が不飽和となっており、したがって、たとえば、付加的重合反応においてモノマーとして使用することができる。そのような付加的重合反応から得られるポリマーは、接着剤、塗料組成物などに使用することができる。

#### 【0013】

##### 【発明を実施するための最良の形態】

本発明の方法は末端エチレン不飽和を有するポリマーであるマクロマーを製造するものである。これらのマクロマーはホモマクロマーあるいはコマクロマーでありうる。“ホモマクロマー”という言葉は末端二重結合を有するホモポリマーを意味し、“コマクロマー”という言葉は末端二重結合を有するコポリマーを意味する。これらのマクロマーは当技術分野の通常の知識を有する者にとって公知のパラメータ、すなわち、数平均分子量 ( $M_n$ )、重量平均分子量 ( $M_w$ )、多分散性 ( $PD$ )、および連鎖1つ当りの二重結合の数 ( $DB/\text{鎖}$ ) によって特定することができる。 $PD$ は従来法によって $M_w/M_n$ と定義される。 $DB/\text{鎖}$ は、 $M_n/DBEQ$ として二重結合等価重量 $DBEQ$  (ヨウ素価) によって定義される。数平均重合度 ( $P_n$ ) は $M_n$  をモノマーの分子量で割算して計算される。

#### 【0014】

本発明の方法によって製造されるマクロマーは、通常約300乃至約5000、最も好ましくは約300乃至約1500の範囲の $M_n$ を有する。本発明の方法によって製造されるマクロマーの $DB/\text{鎖}$ は、一般に約0.3乃至約1.2の範囲、好ましくは約0.7乃至約1の範囲、最も好ましくは約1の値を有する。

#### 【0015】

本明細書で使用される“アクリルモノマー”という言葉は、たとえば、アクリレートとメタクリレートを包含し、これらはそれぞれアクリルまたはメタクリル酸およびエステル、塩、誘導体およびそれらの混合物を含む。適当なアクリルモノマーを非限定的に例示すれば次のものがあげられる：アクリル酸、メチルアク

リレート、エチルアクリレート、*n*-プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、*n*-デシルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、メタクリル酸、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、*n*-プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、*sec*-ブチルメタクリレート、*tert*-ブチルメタクリレート、*n*-アミルメタクリレート、イソアミルメタクリレート、*n*-ヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、2-*n*-ブトキシエチルメタクリレート、2-クロロエチルメタクリレート、アリルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、*N*, *N*-ジメチルアミノエチルメタクリレート、*N*, *N*-ジエチルアミノエチルメタクリレート、アクリルアミド、*N*-エチルアクリルアミド、*N*, *N*-ジエチルアクリルアミド、メタクリルアミド、*N*-メチルメタクリルアミド、*N*-エチルメタクリルアミド、*N*, *N*-ジメチルメタクリルアミド、*N*, *N*-ジエチルメタクリルアミド、3-クロロ-2-ヒドロキシ-*n*-プロピルアクリレート、2-ヒドロキシ-*n*-ブチルアクリレート、6-ヒドロキシヘキシルアクリレート、2-ヒドロキシメチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、6-ヒドロキシヘキシルメタクリレート、5, 6-ジヒドロキシヘキシルメタクリレート、メチル- $\alpha$ -クロロアクリレート、メチル2-シアノアクリレート、*N*-エチルアクリルアミド、*N*, *N*-ジエチルアクリルアミド、*t*-ブチルアミノエチルメタクリレート、2-スルホエチルメタクリレート、トリフルオロエチルメタクリレート、2-エチルブチルメタクリレート、シンナミルメタクリレート、シクロペンチルメタクリレート、2-エトキシエチルメタクリレート、フルフリルメタクリレート、ヘキサフルオロイソプロピルメタクリレート、3-メトキシブチルメタクリレート、2-メトキシブチルメタクリレート、2-ニトロ-2-メチルプロピルメタクリレート、*n*-オクチルメタクリレート、2-フェノキシエチルメタクリレート、2-フェニルエチルメタクリレート、フェニルメタクリレート、プロパルギルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、テトラヒドロピラニルメタクリレー

トアクリロニトリルなど。好ましいアクリレートおよびメタクリレートモノマーはブチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、アクリル酸、メタクリル酸、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、イソプロピルアクリレートなどが挙げられる。

#### 【0016】

アクリルモノマーはさらに架橋可能な基、たとえばヒドロキシ、カルボキシル、アミノ、架橋可能なイソシアネート、グリシジル、エポキシ、アリルなどを含有するアクリレートまたはメタクリレートを包含する。このような官能基は、本発明の方法によって製造されるマクロマーの中に、そのような官能性モノマーを使用することによって、あるいは、たとえば、エステル化またはエステル交換といった当技術分野の通常の知識を有する者にとって公知の技術を使用して、マクロマーを後から反応させることによって導入することができる。

#### 【0017】

本明細書で使用されている”モノアルケニル芳香族モノマー”という言葉は、単一のアルケニル基によって置換された芳香族化合物を包含する。非限定的に適当なモノアルケニル芳香族モノマーを例示すれば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、tert-ブチルスチレン、2-クロロスチレン、パラメチルスチレンなどが挙げられる。好ましいモノアルケニル芳香族モノマーはスチレンと $\alpha$ -メチルスチレンである。

#### 【0018】

本明細書で使用されている”エチレン不飽和モノマー”という言葉はモノアルケニル芳香族モノマーとアクリルモノマーとを包含する。コマクロマーの製造中に所望の場合は、エチレン不飽和を有する他の種類のモノマーを反応混合物に含ませることができる。たとえば、酢酸ビニル、ビニルピリジン、ビニルピロリドン、クロトン酸メチル、クロトン酸、無水マレイン酸を加えることができる。

#### 【0019】

一般に、エチレン不飽和モノマーまたはモノマー混合物は、反応装填物に対して約60乃至約100重量%の量で、最も好ましくは約90乃至約100重量%の量で反応装填物中に存在する。反応装填物の残りは、たとえば、溶剤および、

必要な場合は開始剤などを含有する。

#### 【0020】

コマクロマーの製造においては、モノアルケニル芳香族モノマーとアクリルモノマーは、生成するマクロマーに求められる所望特性を与えるような任意の割合で混合することができる。混合される時のモノアルケニル芳香族モノマー対アクリルモノマーの重量比は、一般に約0.001:100乃至約100:0.001、好ましくは約1:100乃至約100:1の範囲である。

#### 【0021】

本発明の方法は、末端不飽和を有するマクロマーを得るために、比較的高い反応温度あるいは長い滞留時間を使用する。一般的にいえば、滞留時間が長いほど、反応温度は低くできる。

#### 【0022】

ホモマクロマーの場合、反応温度が約180乃至約270℃であれば、滞留時間は60分以上、好ましくは約60乃至約120分の範囲となる。ホモマクロマーの製造のために使用される反応温度が270℃より高い場合には、滞留時間は5分以上、好ましくは約10乃至約45分の範囲となる。ホモマクロマー製造のために特に好ましい反応温度範囲は約275乃至約500℃、より好ましくは約300乃至約400℃であり、最も好ましいのは約315乃至約350℃の範囲である。

#### 【0023】

コマクロマーの製造の場合、反応温度が180乃至270℃であれば、滞留時間は60分以上、好ましくは75分以上、最も好ましくは約75乃至約180分の範囲となる。コマクロマーの製造のために使用される反応温度が270℃より高い場合には、滞留時間は5分より長く、好ましくは約10乃至45分の範囲である。ただし、反応装填物がアクリルモノマーとモノアルケニルモノマーとの混合物である場合には、滞留時間が60分またはそれ以下である場合には反応温度は310℃以上でなければならない。コマクロマー製造のために特に好ましい反応温度範囲は約315乃至約500℃、より好ましくは約315乃至約400℃であり、最も好ましいのは約315乃至約350℃の範囲である。

## 【0024】

理論に拘束されるものではないが、本発明の方法で使用される高い反応温度および／または長い滞留時間は、連鎖停止反応よりもポリマー連鎖 $\beta$ -切断反応を優先させるものと考えられる。 $\beta$ -切断反応の場合には、末端エチレン不飽和ポリマーが生成する。停止反応は反応性二重結合の生成を生じない。したがって、高い反応温度または長い滞留時間は、末端二重結合を有するポリマーの生成に有利であり、DB／鎖の値は1に近づく。

## 【0025】

モノアルケニル芳香族モノマー、すなわち熱により重合を開始するモノマーを含む反応混合物の場合、反応は一般に重合開始剤の実質的不存在で実施される。開始剤の不存在も、連鎖停止よりも二重結合の生成に有利であると考えられる。しかしながら、本発明の特定の実施例においては、特に、スチレンのように熱により重合を開始するモノマーの反応混合物中における濃度が比較的低い場合には、重合開始剤を使用するのが望ましい場合もある。本発明の方法を実施するために適当な開始剤は、熱によりラジカルに分解する化合物である。適当な開始剤は、ラジカル分解プロセスにおいて、好ましくは、約90乃至約100℃の温度範囲で約1時間から約10時間の半減期を有する。100℃よりもかなり低い温度において約10時間の半減期を有するものも使用できる。適当な開始剤を例示すれば、脂肪族アゾ化合物たとえば、1-tert-アミルアゾ-1-シアノシクロヘキサン、アゾビス-イソブチロニトリル、および1-tert-ブチルアゾシアノシクロヘキサンおよび過酸化物とヒドロペルオキシド、たとえばtert-ブチルペルオクトエート、tert-ブチルペルベンゾエート、ジクミルペルオキシド、ジ-tert-ブチルペルオキシド(DTBP)、tert-ブチルヒドロペルオキシド(TBHP)、クメンヒドロペルオキシドなどが挙げられる。開始剤はモノマーと同時に添加するのが好ましい。この目的のために、開始剤をモノマー供給物と混合してもよいし、また別の供給物として工程へ加えてもよい。開始剤が使用される場合、その使用量は、一般的には、モノマー混合物に対して約0乃至約10重量%の範囲である。

## 【0026】

所望の場合には、本発明の重合工程に、約0乃至40%、好ましくは約0乃至10%の反応溶剤を使用することができる。溶剤が使用される場合には、それはモノマー供給物が反応器に添加される前に反応器に添加することもできるし、エチレン不飽和モノマー供給物と同時に反応器に添加することもできるし、また別の供給物として反応器に添加することもできる。特定の溶剤とその添加量の選択は、使用するモノマー、製造されたマクロマーの最終用途、ならびに反応パラメーターの制御を補助することを考慮してなされる。

#### 【0027】

従来のおよそ全ての重合溶剤または反応溶剤を、本発明の低分子量ポリマー製造のための本発明による方法に使用することができる。使用される溶剤は、その溶剤系が反応条件下で使用される1つまたは複数のモノマーと相容性があることを保証するように、すなわち、その溶剤が十分な溶解性を賦与して、実質的なポリマーの沈殿を回避することを保証するように選択されねばならない。高温において低圧力であるという理由から高沸点溶剤が使用できる。このような高沸点溶剤の例をあげれば、芳香族アルコール、たとえばベンジルアルコール、トルエンアルコールなど；アルコールおよびグリコールエーテル、エステルおよび混合エーテルとエステル類、たとえばジエチレングリコール、"Cellosolve" (コネチカット州DanburyのUnion Carbide Corporationの登録商標) (エチレングリコールモノエチルエーテル)、ブチルセロソルブ (エチレングリコールモノブチルエーテル)、セロソルブアセテート (エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート), "Carbitol" (Union Carbide Corporation の登録商標) (ジエチレングリコールモノエチルエーテル)、グリム類、たとえばエチレングリコールジメチルエーテル、およびジグリム類、たとえば"Diglyme" (イングランドのI.C.I. (England)Londonの登録商標) (ジグリコールメチルエーテル) などが挙げられる。

#### 【0028】

脂肪族アルコール、たとえばイソプロパノール、ブタノール、ヘキサノール、デカノールなども使用できる。さらに、各種の炭化水素留分も使用でき、Solvesol 150 またはSolvesso 100 (Humble Oil and Refining Company の登録商標) が最も好ましい例である。芳香族溶剤、たとえばトルエン、キシレン、クメン、エ

チルベンゼンなども使用できる。

【0029】

溶剤を全く使用しないのが好ましい。しかし、使用する場合は、溶剤の選択はモノマーの組成によりなされ、多くの実験を必要とすることなく容易に決定することができる。

【0030】

必ずしも必要でなく、実質的にほとんど存在しないが、場合によっては反応混合物中に使用されうるその他成分をあげれば、(i)連鎖移動剤、(ii)別のポリマー、または(iii)別のマクロマーである。このような付加的成分の使用は当技術分野の通常の知識を有する者にとって公知であり、したがってここで詳細に説明する必要はないであろう。

【0031】

本発明の方法は連続混合を行うことができる1つの反応器内で実施されることが意図されている。適当な反応器は其中で反応成分の十分な混合が起こるような反応器である。適当な反応器の例をあげれば、連続攪拌タンク反応器(CSTR)、連続ループ反応器、および管反応器たとえばプラグフロー反応器である。さらに、連続混合は、モノマーがある時間間隔にわたって反応器に供給される半バッチ式反応器を使用しても達成されうる。その他の可能な連続反応器の構成としては、マルチCSTR、管反応器と組み合わせたCSTR、管反応器と組み合わせたマルチループ反応器およびループ反応器などがあげられる。管反応器内の所望の混合は、静的混合器たとえば複合バッフルを使用して、あるいは押出し手段によって達成することができる。CSTRが使用される場合には、反応器は、一般に、反応器内容物の混合が可能なモーターのごとき外部動力源で駆動される少なくとも1つの羽根型攪拌器を具備する。また、反応器は、反応器内容物の温度を制御するための手段、たとえば、適当な温度調節器によって制御された加熱／冷却流体が循環する反応器ジャケットを具備する。

【0032】

反応器内容物の圧力は、通常、約25psig(172kPag)から約1000psig(6895kPag)の範囲で変動しうる。好ましくは、反応器内容物の圧力は約50

ps ig(3 4 4 kPag) から約6 0 0 ps ig(4 1 3 7 kPag) の範囲であり、最も好ましくは約5 0 ps ig(3 4 4 kPag) から約3 0 0 ps ig(2 0 6 8 kPag) の範囲である。

### 【0033】

本発明で使用する反応器の一例が補助装置と共に図1に示されている。ジャケット付きステンレス製の連続攪拌500mlタンク反応器(CSTR)2には、最初に、前回の運転の生成物を除去するために使用する溶剤を充填することができる。モノマーは、モノマー供給タンク1からパイプ11、給送ポンプ30およびパイプ12を介してCSTRに供給される。モノマー供給物は、通常、環境温度に保持されるが、所望の場合は供給物を熱交換のため加熱または冷却することができる。通常は供給物を加熱するのが望ましい。なぜならば反応混合物または装填物は加熱されるからである。ただし、供給物の加熱温度は早過ぎる重合を避けるよう制御する必要がある。モノマー供給物は、液面より下、かつ、磁気駆動攪拌器の近傍の反応混合物の中に、外径約1/16インチ(0.16cm)の管を通じて導入するのが好ましい。さらに、攪拌器のシャフト上にわずかな窒素流を保持して、ポリマーがシャフトに沿って上に移動するのを防止するのが好ましい。温度制御のために加熱オイルがCSTRジャケットを通過して循環され、パイプ13、加熱オイルポンプ31、パイプ14、加熱オイル炉3およびパイプ15を通過してジャケットから出る。温度制御器41が反応器内容物の温度と反応器ジャケットの温度とを監視し、調節弁51を作動して、加熱オイルの流れをパイプ16と19を通してCSTRジャケットに入る流れと、パイプ17、冷却器4およびパイプ18と19を通過してCSTRジャケットに入る流れとに分けることによって予定反応温度を維持する。反応混合物の一部は、パイプ20を通過して反応器頂部から出て、調節弁52を通過する。調節弁52は圧力制御器42によって作動されてCSTR内の予定圧力を保持する。調節弁53は、流れの少量部をサンプリングのためパイプ21の方向に流すように作動する。所望の場合はサンプリングタンク5を使用することができる。このサンプリングタンクは凝縮器6を通じて真空吸引することによって真空下に保持されている。凝縮器6は、凝縮器内で形成された留出物を集めるためのタンク7への出口を有している。タンク5に集められたマクロマーとタンク7に集められた留出物との合計重量を、系における全



質量バランスを計算するために使用できる。

#### 【0034】

本発明で使用するさらに別の反応器の一例が補助装置と共に図2に示されている。電気加熱式連続攪拌300mlタンク反応器(CSTR)2には、最初に前回の運転の生成物を除去するために使用する溶剤を充填することができる。この反応装置系では、モノマーはモノマー供給タンク1からパイプ11、調節弁50、パイプ12、給送ポンプ30およびパイプ14を経由してCSTRに供給される。モノマー供給物は、液面より下、かつ、磁気駆動攪拌器の近傍の反応混合物の中に、外径約1/16インチ(0.16cm)の管を通じて導入される。好ましくは、攪拌器のシャフト上にわずかな窒素流を保持してポリマーがシャフトに沿って上昇移動するのを防止する。反応混合物の一部は、パイプ15を通して反応器頂部から出て、調節弁51を通過する。調節弁51は圧力制御器40によって作動され、CSTR内の予定圧力を保持する。調節弁51を出た生成物はパイプ16を経由して貯蔵タンク4に入る。パイプ部分15と16は生成物の移動を都合よく行うため加熱される。

#### 【0035】

本発明の方法に使用するための連続攪拌タンク反応器システムのいくつかの具体例を説明したが、これらの例は各種の使用可能な重合反応器システムを限定するものではない。たとえば、反応材料の供給順序、反応器のサイズ、温度制御手段などの当技術分野の通常の知識を有する者にとって公知の変更は、本発明の方法の実施にあたって容易に採用可能である。

#### 【0036】

以下の実施例は、本発明のある特定の好ましい実施例を説明するためのものであり、本発明はこれら実施例によって限定されるものではない。

#### 【実施例1】

スチレンホモマクロマーの製造

滞留時間と温度の効果

スチレン(100%)を図1に示した装置を使用し、温度をいろいろと変えて重合した。反応器は平均反応器滞留時間をいろいろと変えて操作された。各実施

例において、反応器は、前回の運転で洗浄のために使用されたCarbitolで充填され、反応温度まで加熱された。モノマー供給物は所望の滞留時間を得るために必要なフローレートで反応器に供給され、温度を定常状態に到達させた。工程は、サンプリング前、少なくとも4度の滞留時間の間定常状態に保持された。表1、2、3には、288℃、316℃、343℃の各温度でのこれら反応実験における滞留時間、数平均分子量 ( $M_n$ )、重量平均分子量 ( $M_w$ ) およびDB/鎖がそれぞれ示されている。 $M_n$  と  $M_w$  は高性能液体クロマトグラフ (PE Nelson GPC/SEC Data System に Waters 410 示差屈折率計, Waters 510 HPLCポンプおよび2つの Polymer Labs Plgel 10  $\mu m$  混合床300 x 7.5mm サイズ排除カラムを組み合わせたもの) を使用したゲル透過クロマトグラフィーによって測定された。DBE QはWij の滴定, すなわちマクロマーサンプルに酢酸中過剰のIClと過剰のKIを添加し、過剰のヨウ素を $Na_2SO_3$ で逆滴定する方法による、アルケン検定によって測定された。DB/鎖はこのあと $M_n$  とDBE Qから計算により求められた。

【0037】

【表1】

表 1  
288℃、開始剤0%

実施例	滞留時間 (分)	$M_n$	$M_w$	DB/鎖
1A	30	1060	1831	0.555
1B	60	872	1411	0.655
1C	90	718	1086	1.052

【表2】

表 2  
316℃、開始剤0%

実施例	滞留時間 (分)	M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub>	DB/ 鎖
1D	10	873	1365	0.882
1E	15	763	1108	0.858
1F	30	614	802	0.628
1G	60	535	659	0.633

【表3】

表 3  
343℃、開始剤0%

実施例	滞留時間 (分)	M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub>	DB/ 鎖
1H	10	532	658	0.953
1I	15	478	563	0.745
1J	30	431	484	0.477
1K	60	399	440	0.341

【0038】

上記3つの表からデータを比較すると、M<sub>n</sub> とM<sub>w</sub> の両方とも同じ滞留時間では温度の上昇と共に減少することがわかる。各表のデータはM<sub>n</sub> とM<sub>w</sub> の両方が滞留時間の増加とともに減少することを示している。288℃では、DB/鎖は滞留時間の増加につれて増加し、90分間の滞留時間では1.052まで上昇している。これに対して、316℃と343℃では、DB/鎖は滞留時間の増加とともに減少している。

【0039】

【実施例2】

開始剤（DTBP）を添加したスチレンホモマクロマーの製造

スチレンを図1に示した装置を使用して温度316℃で重合した。スチレンと共に重合開始剤としてDTBP（ジ-tert-ブチルペルオキシド）を濃度を

いろいろと変えて添加した。反応器は15分間の平均反応器滞留時間で操作された。工程は、サンプリングの前の少なくとも4度の滞留時間の間、定常状態に保持された。DTBP濃度、数平均分子量 ( $M_n$ )、重量平均分子量 ( $M_w$ )およびDB/鎖が表4に示されている。

【0040】

【表4】

表 4  
316°C、滞留時間15分

実施例	スチレン (% w/w)	DTBP (% w/w)	$M_n$	$M_w$	DB/ 鎖
2A	100	0.0	733.6	1077	0.91
2B	99.5	0.5	696.6	989.4	0.816
2C	99.0	1.0	685.7	955.4	0.908

これらのデータはDTBPの添加が $M_n$ と $M_w$ の両方を低下させる傾向をもつことを示している。開始剤の効果は複雑である。理論に拘束されるものではないが、熱により重合を開始するスチレンに開始剤を添加すると、スチレンの転化が増進され（したがってスチレンの濃度は低下する）、これによってスチレンの熱による重合開始が低下するものと考えられる。その結果として、一般に開始剤の増加は、停止反応の増加のためにDB/鎖を下げることを期待されと考えられているが、開始剤がスチレンのような熱開始剤を含む系に添加された場合には、必ずしも予期の通りの結果にはならない。

【0041】

【実施例3】

開始剤 (TBHP) を添加したスチレンホモクロマーの製造

スチレンを図1に示した装置を使用して343°Cで重合した。スチレンと共に重合開始剤としてTBHP (tert-ブチルヒドロペルオキシド) を濃度をいろいろと変えて添加した。反応器は15分間の平均反応器滞留時間で操作された。工程は、サンプリングの前の少なくとも4度の滞留時間の間、定常状態に保持

された。TBHP濃度、数平均分子量 ( $M_n$ )、重量平均分子量 ( $M_w$ )およびDB／鎖が表5に示されている。

【0042】

【表5】

表 5

343℃、滞留時間15分

実施例	スチレン (% w/w)	TBHP (% w/w)	$M_n$	$M_w$	DB/ 鎖
3A	100	0.0	484.7	595.9	0.775
3B	99.5	0.5	471.2	558.2	0.765
3C	99.0	1.0	470.4	556	0.743
3D	98.0	2.0	463	544.3	0.728

これらのデータは、実施例2のDTBPの場合に観察された結果と同様に、TBHPの濃度の増加とともに、 $M_n$ と $M_w$ の両方がわずかに低下することを示している。しかしながら、316℃でDTBPを添加した場合とは異なり、343℃ではTBHP濃度の増加とともに、DB／鎖は、その低下は非常に漸進的にではあるが、確実な低下を示している。

【0043】

【実施例4】

スチレン／アクリルコマクロマーの製造

図1に示したものと同様な反応器の中で、メチルメタクリレート (MMA)、アクリル酸 (AA) またはヒドロキシエチルメタクリレート (HEMA) と共にスチレンを重合して、いくつかのコマクロマーが製造された。いずれの場合も、モノマー混合物はスチレン70重量%とモノマー30重量%からなり、反応温度は316℃と343℃の間で変えられた。さらに、開始剤 (DTBP) 濃度も0乃至0.5重量%の間で変えられた。

【0044】

【実施例5】

ポリ (ブチルアクリレート) ホモマクロマーの製造

(反応温度285℃)

図2に示した装置を使用してN-ブチルアクリレート(BA)を重合した。最初に、BA6000g(100重量部)とDTBP30g(0.5重量部)をモノマー供給タンクに加えた。溶剤(Carbitol)を溶剤タンクから反応器に供給して反応器を充填した。次に、反応器の温度を225℃まで上げ、反応器内の圧力を圧力制御器によって約2.4乃至2.6kg/cm<sup>2</sup>・Gに保持した。このあと、モノマー供給物を22g/分の速度で反応器に供給した。反応器は13.6分の平均反応器滞留時間で操作された。反応温度は約285℃に保持された。工程は、サンプリング前の少なくとも1時間、定常状態条件に保持された。連鎖1つ当たりの末端二重結合の数(TDB/鎖)は<sup>1</sup>H NMR分光分析を使用して測定された。 $\delta=4$  ppmにおける幅広信号は、カルボキシル酸素に隣接するメチレンによるものであり、 $\delta=5.5$  ppmと $\delta=6.1$  ppmにおける信号は、末端二重結合によるものであった。その二重結合による信号の面積とメチレンによる信号の面積との比に $P_n$ を掛けるとTDB/鎖が得られる。温度、DTBP濃度、数平均分子量( $M_n$ )、重量平均分子量( $M_w$ )( $M_n$ と $M_w$ はゲル透過クロマトグラフィーによって測定)およびTDB/鎖が後記の表6に示されている。

【0045】

#### 【実施例6】

ポリ(ブチルアクリレート)ホモマクロマーの製造

(反応温度315℃)

実施例5と同様にして、ポリ(ブチルアクリレート)ホモマクロマーを製造した。ただし、今回は反応温度を約315℃に、滞留時間を12分に変更した。 $M_n$ 、 $M_w$ およびTDB/鎖のデータが次の表6に示されている。

【表6】

表 6

実施例	温度 (°C)	%DTBP	$M_n$	$M_w$	TDB/ 鎖
5	285	0.5	1540	3000	0.71
6	315	0.5	1300	2570	0.95

## 【0046】

## 【実施例7】

アクリルコマクロマーの製造

実施例6と実質的にほぼ同様にしてアクリルコマクロマーが製造された。ただし、今回はブチルアクリレート79.97%w/w、アクリル酸19.99w/w%およびDTBP0.04%w/wが使用された。得られたコマクロマーの $M_n$ 、 $M_w$ およびTDB/鎖のデータが表7に示されている。

## 【0047】

## 【実施例8】

アクリルコマクロマーの製造

実施例7と実質的にほぼ同様にしてアクリルコマクロマーを製造した。ただし今回は反応温度を約295℃に変更した。得られたコマクロマーの $M_n$ 、 $M_w$ およびTDB/鎖のデータが次の表7に示されている。

## 【0048】

## 【表7】

表 7

実施例	温度 (°C)	DTBP (% w/w)	$M_n$	$M_w$	TDB/鎖
7	315	0.04	1450	2920	0.85
8	295	0.04	1810	3790	0.97

## 【実施例9】

アクリルコマクロマーの製造

実施例5と実質的に同様な方法により、ヘキシルアクリレート67.6%w/w、ヒドロキシエチルアクリレート19.35%w/wおよびヒドロキシエチルメタクリレート9.7%w/wを、イソプロピルアルコール2.5%w/wおよびDTBP1%w/wの存在下で、反応温度270℃において12分の滞留時間で重合してコマクロマーを製造した。得られたコマクロマーの $M_n$ 、 $M_w$ およびTDB/鎖のデータが表8に示されている。

## 【0049】

## 【実施例10】

管反応器内でのスチレンホモマクロマーの製造

スチレンホモマクロマーを、MAROLOTHERM™ SH (Huls) 熱伝達油が充填された600ml圧力反応器内に浸漬された外径(OD) 1/16インチ(0.16cm)のステンレススチール管からなる管反応器の中で製造した。600ml反応器は電熱外套で加熱された。油は所望反応温度まで加熱され、次に管を通してモノマーがポンプ給送された。滞留時間は、モノマー供給レートまたは油に浸漬された管の長さを変えること、あるいは両者を変えることによって変えられた。

## 【0050】

管内の圧力は管出口における圧力制御値によって所望の設定値に調節された。すべてのケースにおいて、管反応器内の圧力は約550乃至600psia(3792-4137kPa)に保持された。モノマー供給物は100%スチレンであった。それぞれの反応温度と滞留時間ならびに得られたスチレンホモマクロマーの $M_n$ 、 $M_w$  およびDB/鎖が表8に示されている。

## 【0051】

## 【表8】

表 8

実施例	温度 (°C)	滞留時間 (分)	$M_n$	$M_w$	DB/鎖
9	270	12	1900	2920	0.75
10A	343	6.33	794	2640	1.1
10B	343	10.06	740	2600	1.2
10C	343	15.1	700	2675	1.2
10D	343	15.1	706	2710	0.9
10E	371	6.33	495	1285	1.1
10F	371	10.06	463	1190	1.0
10G	371	15.1	447	1205	0.8
10H	371	15.1	460	1290	0.9

## 【実施例11】

(A) 末端不飽和ヒドロキシエチルメタクリレート/スチレンコマクロマーの製造



スチレン (99.0%w/w) と 2-ヒドロキシエチルメタクリレート (HEMA) (1.0%w/w) との混合物を、空の10ガロン (37.9リットル) ステンレススチール反応器に、攪拌しながら供給し、反応器ジャケットの温度を321℃にセットした。混合物は、146ポンド (20.9kg) が加えられるまで3ポンド/分 (1.36kg/分) の速度で供給された。上記量の混合物が加えられた時点で反応器の底を開き、一定レベルの重合可能な反応体が反応器内に保持されて滞留時間が15分間となるような速度をもって生成物を反応器から流出させた。このコマクロマーは、連続的に4.9psia (33.8kPa) の圧力、263℃の温度を有するぬぐい (wiped) 薄膜濃縮機に供給された。得られたコマクロマー生成物は蒸発器から送り出されて集められた。

#### 【0052】

(B) アクリ酸との反応のための反応性基質としてのHEMA/スチレンコマクロマーの使用

(i) 上記により製造されたHEMA/スチレンコマクロマーとトルエンとの50/50 (wt) 混合物を調製した。この混合物の約40.75ポンド (18.5kg) を上記の反応器に送り込んだ。反応器を165℃まで加熱し、アクリル酸 (96.75%w/w) とDTBP (3.25%w/w) との混合物9.2ポンド (4.2kg) を0.308ポンド/分 (0.14kg/分) の速度で反応器に供給した。反応器の温度を260℃まで上げ、その温度に60分間保持した。このあと、重合された混合物を、232℃の温度かつ約5乃至8psia (34.5乃至55.2kPa) の圧力にセットされたぬぐい薄膜濃縮機に約2.5ポンド/分 (1.13kg/分) の速度で送り出した。生成したアクリルグラフト重合コマクロマーは濃縮機から送り出されて集められた。酸価、アクリ酸 (AA) のパーセント転化率、 $M_n$ 、 $M_w$  および多分散性 (Pd) が表9に示されている。

(ii) 上記により製造されたHEMA/スチレンコマクロマーとトルエンとの50/50 (wt) 混合物を反応器に加えた (42ポンド/19.1kg)。反応器を165℃まで加熱し、アクリル酸 (96.85%w/w) とDTBP (3.15%w/w) の混合物8.9ポンド (4kg) を0.29ポンド/分 (0.13kg/分) の速度で反応器に供給した。反応器の温度を200℃まで上げ、その温度に6

0分間保持した。このあと、重合された混合物を上記と同じ条件のもとで薄膜濃縮機に送り、アクリルグラフト重合コマクロマーを集めた。酸価、アクリ酸（A）のパーセント転化率、 $M_n$ 、 $M_w$  およびPd が表9に示されている。

(iii) 実施例11（B）(i) で製造されたグラフト重合コマクロマー（10ポンド／4.5kg）と実施例11（A）で製造されたコマクロマー（20ポンド／9.1kg）とを前記の10ガロン（37.9リットル）反応器に加えた。反応器を176℃まで加熱して各成分を溶融し、そのあと温度を165℃まで下げた。次に、アクリル酸（49.2%w/w）、アセトン（49.2%w/w）、DTBP（1.6%w/w）の混合物17.5ポンド（7.9kg）を0.58ポンド／分（0.26kg／分）の速度で反応器に供給した。続いて開放供給ラインを維持するためにアセトン7.28ポンド（3.3kg）を反応器に添加した。このあと、反応器を200℃まで加熱し、その温度を60分間保持した。ついで、重合された混合物を上記と同じ条件のもとで薄膜濃縮機に送り、アクリルグラフト重合コマクロマーを集めた。酸価、アクリ酸パーセント転化率、 $M_n$ 、 $M_w$  およびPd が次の表9に示されている。

【表9】

表 9

実施例	酸価	AA転化率	$M_n$	$M_w$	Pd
11B(i)	113	98%	940	1505	1.67
11B(ii)	67.4	73.4%	1130	1900	1.69
11B(iii)	143.6	78.9%	1375	2745	2.0

## 【0053】

(C) エマルション重合の界面活性剤としてのグラフト重合コマクロマーの使用  
管反応器内でのスチレンホモマクロマーの製造

スチレンホモマクロマーをMAROLOTHERM™ SH (Huls) 熱伝達油で充填された600ml圧力反応器内に浸漬された外径（OD）1/16インチ（0.16cm）のステンレススチール管からなる管反応器の中で製造した。600ml反応器は電熱外套で加熱された。油は所望反応温度まで加熱され、次に管を通してモノマーがポ

ンプ給送された。滞留時間は、モノマー供給速度または油に浸漬された管の長さを変えること、あるいは両者を変えることによって様々に変えた。

#### 【0054】

脱イオン水1000gにグラフト重合コマクロマー（11B(iii)）420gを攪拌しながら添加して樹脂溶液を調製した。次に、アンモニア（28%）70gを添加した。この混合物を85℃まで加熱し、樹脂を溶解するために30分間混合した。この後、その樹脂溶液301.3gと脱イオン水93.8gをパドル攪拌器と加熱マントルを具備した1リットルフラスコに加えた。この混合物を攪拌しながら82℃まで加熱した。次に、20%過硫酸アンモニウム水溶液7.64gを添加し、反応器内容物を10分間そのまま保持した、このあと、反応器の温度を82℃に保持したまま、スチレン118.8gを35分間にわたり一定速度で添加した。得られたエマルションポリマーは、48ナノメートルの数平均粒子サイズと75ナノメートルの重量平均粒子サイズとを有していた。エマルション粘度は1690cps（1.69パスカル・秒）であり、固形分は39.76%、pHは8.36であった。本発明のその他の変更及び修正は当技術分野の通常の知識を有する者にとって自明であろう。本発明は請求項の記載以外のその他の記載によって限定されることはない。

#### 【図面の簡単な説明】

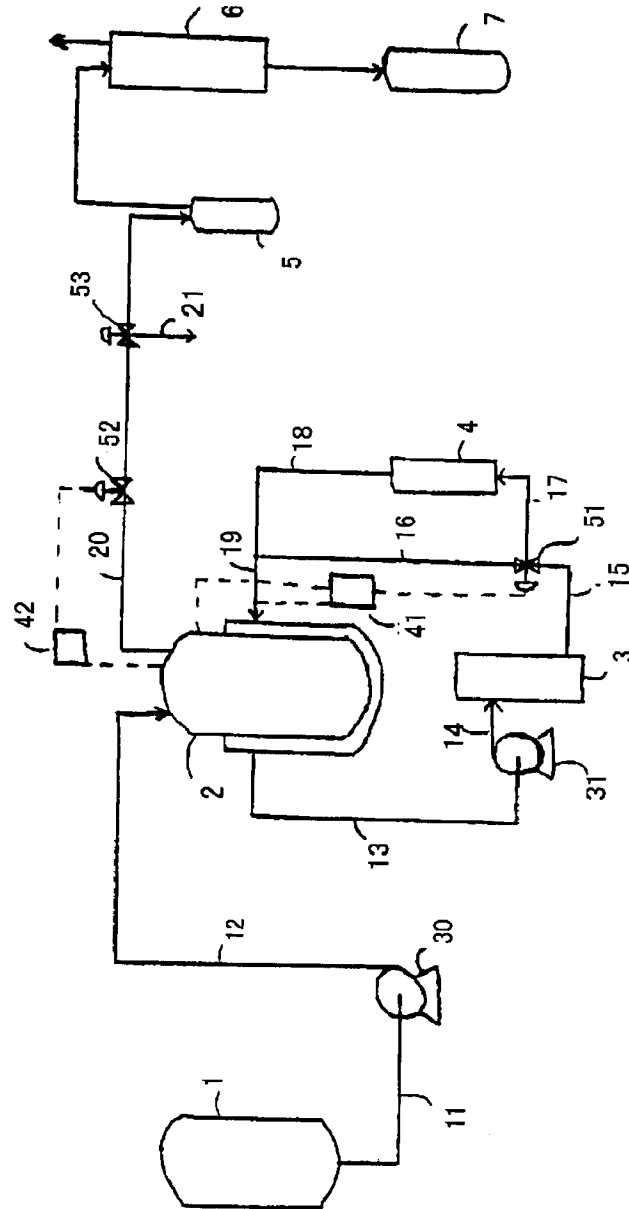
##### 【図1】

発明の方法に使用できる反応器と補助装置を示す概略図である。

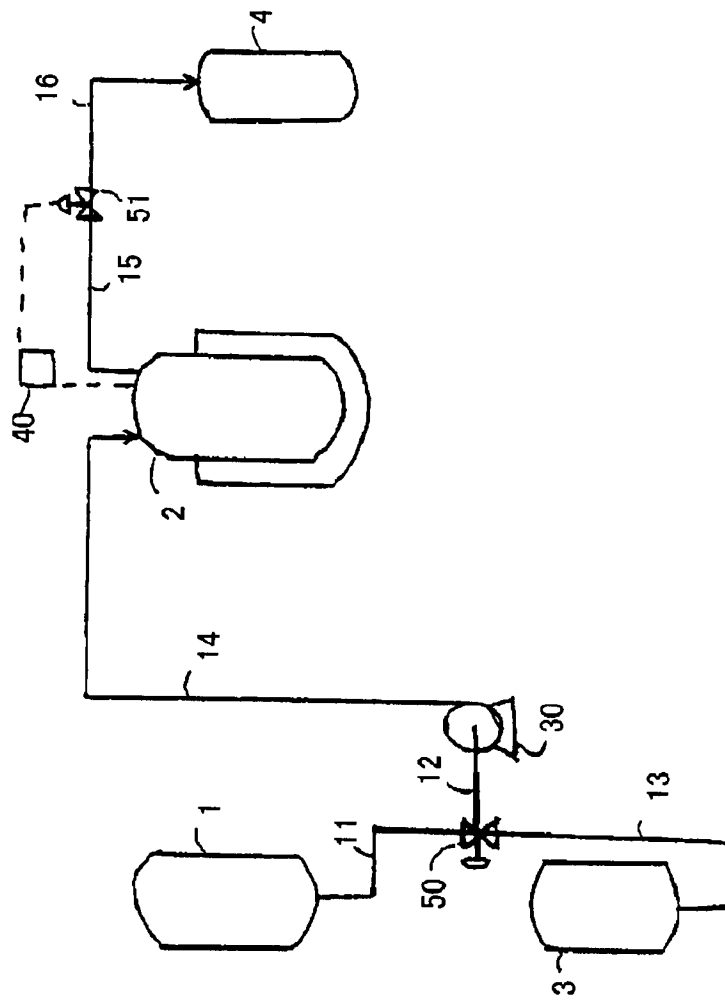
##### 【図2】

本発明の方法に使用できるさらに別の反応器と補助装置を示す概略図である。

【図1】



【図2】



## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. J. Appl. No. PCT/US 98/16198	
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 C08F2/02	
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC	
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C08F	
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched	
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)	
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages
	Relevant to claim No.
A	US 4 414 370 A (A. HAMIELEC) 8 November 1983 cited in the application ----
A	GB 2 284 425 A (SUMITOMO CHEM. CO. LTD.) 7 June 1995 ----
A	DE 30 26 973 A (BAYER) 28 January 1982 ----
A	WO 96 33224 A (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND CO.) 24 October 1996 cited in the application -----
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.	
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "Z" document member of the same patent family	
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
16 April 1999	26/04/1999
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5516 Patentlaan 2 NL - 2200 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epe nl, Fax: (+31-70) 340-3018	Authorized officer Cauwenberg, C

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/US 98/16198

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4414370	A	08-11-1983	AT 33254 T CA 1214598 A DE 3278283 A EP 0068024 A JP 57502171 T WO 8202387 A	15-04-1988 25-11-1986 05-05-1988 05-01-1983 09-12-1982 22-07-1982
GB 2284425	A	07-06-1995	JP 7126308 A CN 1102833 A SG 44814 A US 5728793 A	16-05-1995 24-05-1995 19-12-1997 17-03-1998
DE 3026973	A	28-01-1982	NONE	
WO 9633224	A	24-10-1996	US 5587431 A AU 5561396 A CA 2218348 A CN 1182438 A EP 0821700 A	24-12-1996 07-11-1996 24-10-1996 20-05-1998 04-02-1998

## フロントページの続き

(71)出願人 8310 16th Street, Sturt  
evant, Wisconsin 53177  
-0902, United States o  
f America

(72)発明者 カアイ, ミチヒロ  
日本国, 470-1133 愛知県, 豊明市, 間  
米町 鶴根, 1187-81

(72)発明者 シャツ, デヴィット, デー,  
アメリカ合衆国, 53405 ウィスコンシン,  
ラシン, ワシントン アヴェニュー 2931

(72)発明者 テイマー, ファウド  
アメリカ合衆国, 60056 イリノイ, マウ  
ント プロスペクト, ウェスト パーム  
ドライヴ 1825

Fターム(参考) 4J011 FA02 FB05 FB11 HA04 HA05  
HB12  
4J100 AB02P AB03P AJ02P AL03P  
AL04P AL09P CA01 CA27  
DA02 FA28 JA00